

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2005年 1月18日

出願番号
Application Number: 特願2005-010692

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2005-010692

出願人
Applicant(s): 宇部興産株式会社

2006年 4月12日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office.

中嶋

特許庁
長官
印

【官機印】

【整理番号】

【あて先】

【国際特許分類】

付印欄

KY101347

特許庁長官殿

C08F136/06

C08L 9/00

【発明者】

【住所又は居所】

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉石油化
学工場内

【氏名】

岡本 尚美

【発明者】

【住所又は居所】

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉石油化
学工場内

【氏名】

永久 光春

【特許出願人】

【識別番号】

000000206

【氏名又は名称】

宇部興産株式会社

【代表者】

常見 和正

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

012254

【納付金額】

16,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

特許請求の範囲 1

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【請求項 1】

(A) (1) 水分の濃度が調節された、1, 3-ブタジエンと炭化水素系有機溶剤を主成分としてなる混合物に、有機アルミニウム化合物と可溶性コバルト化合物から得られるシスー1, 4重合触媒を添加して1, 3-ブタジエンをシスー1, 4重合する工程、引き続き、(2) 得られた重合反応混合物中に可溶性コバルト化合物と一般式A1R₃(但し、Rは炭素数1～6のアルキル基、フェニル基又はシクロアルキル基である)で表される有機アルミニウム化合物とニ硫化炭素とから得られる触媒を存在させて、1, 3-ブタジエンを1, 2重合する工程から得られたビニル・シスボリブタジエン、及び、(B) 上記シスー1, 4重合触媒を添加して1, 3-ブタジエンをシスー1, 4重合する工程で得られたシスボリブタジエンを溶液混合することを特徴とするビニル・シスボリブタジエンゴム(a)20～80重量%と、(a)以外のジェン系ゴム(b)80～20重量%とからなるゴム成分(a)+(b)100重量部とゴム補強剤(c)60～100重量部とからなることを特徴とする高硬度配合ゴム組成物。

【請求項 2】

前記ビニル・シスボリブタジエンゴム(a)の製造工程において、前記(A)(2)の1, 3-ブタジエンを1, 2重合する工程の重合温度が-5～50℃であることを特徴とする請求項1に記載の高硬度配合ゴム組成物。

【請求項 3】

前記ビニル・シスボリブタジエンゴム(a)の製造工程において、前記(A)で得られたビニル・シスボリブタジエンの沸騰n-ヘキサン不溶分の割合(HI)が10～60重量%であることを特徴とする請求項1～2に記載の高硬度配合ゴム組成物。

【請求項 4】

前記ビニル・シスボリブタジエンゴム(a)において、(A)(1)のシスー1, 4重合する工程で得られたシスボリブタジエンの5%トルエン溶液粘度(Tcp)が150～250であることを特徴とする請求項1～3に記載の高硬度配合ゴム組成物。

【請求項 5】

(a)以外のジェン系ゴム(b)が、天然ゴム及び/又はポリイソブレンであることを特徴とする請求項1～4に記載の高硬度配合ゴム組成物。

【請求項 6】

ゴム補強剤(c)がカーボンブラックであることを特徴とする請求項1～5に記載の高硬度配合ゴム組成物。

【技術分野】

【0001】

この発明は、高硬度配合ゴム組成物に関するものであり、さらに詳しくは、高硬度を維持しつつ、押出加工時の寸法安定性（ダイスウェルが小さい）やタイヤの耐久性を改善したタイヤのピードやチエーファーに好適なゴム組成物に関するものである。また、本発明のタイヤに使用されるゴム組成物は、更にタイヤにおけるキャップトレッド、サイドウォール、ランフラットタイヤのサイド補強層、カーカス、ベルト、ペーストレッド、スティフナー、インナーライナー等のタイヤ部材や、防振ゴム、ホース、ベルト、ゴムロール、ゴムクーラー、靴底ゴムなどの工業製品、その他のコンポジット、接着剤、プラスチックの改質剤などにも用いる事ができる。

【背景技術】

【0002】

ポリブタジエンは、いわゆるミクロ構造として、1,4一位での重合で生成した結合部分（1,4構造）と1,2一位での重合で生成した結合部分（1,2構造）とが分子鎖中に共存する。1,4構造は、更にシス構造とトランス構造の二種に分けられる。一方、1,2構造は、ビニル基を側鎖とする構造をとる。

【0003】

従来、ビニル・シスボリブタジエンゴム組成物の製造方法は、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒で行われてきた。これらの溶媒を用いると重合溶液の粘度が高く搅拌、伝熱、移送などに問題があり、溶媒の回収には過大なエネルギーが必要であった。

【0004】

上記の製造方法としては、前記の不活性有機溶媒中で水、可溶性コバルト化合物と一般式 $A_1 R_n X_3 - n$ （但しRは炭素数1～6のアルキル基、フェニル基又はシクロアルキル基であり、Xはハロゲン元素であり、nは1・5～2の数字）で表せる有機アルミニウムクロライドから得られた触媒を用いて1,3-ブタジエンをシス1,4重合してBRを製造して、次いでこの重合系に1,3-ブタジエン及び／または前記溶媒を添加するか或いは添加しないで可溶性コバルト化合物と一般式 $A_1 R_3$ （但しRは炭素数1～6のアルキル基、フェニル基又はシクロアルキル基である）で表せる有機アルミニウム化合物と二硫化炭素とから得られる触媒を存在させて1,3-ブタジエンをシンジオタクチック1,2重合（以下、1,2重合と略す）する方法（例えは、特公昭49-17666号公報（特許文献1）、特公昭49-17667号公報（特許文献2）参照）は公知である。

【0005】

また、例えは、特公昭62-171号公報（特許文献3）、特公昭63-36324号公報（特許文献4）、特公平2-37927号公報（特許文献5）、特公平2-38081号公報（特許文献6）、特公平3-63566号公報（特許文献7）には、二硫化炭素の存在下又は不在下に1,3-ブタジエンをシス1,4重合して製造、さらには製造した後に1,3-ブタジエンと二硫化炭素を分離・回収して二硫化炭素を実質的に含有しない1,3-ブタジエンや前記の不活性有機溶媒を循環させる方法などが記載されている。更に特公平4-48815号公報（特許文献8）には配合物のダイスウェル比が小さく、その加硫物がタイヤのサイドウォールとして好適な引張応力と耐屈曲亀裂成長性に優れたゴム組成物が記載されている。

【0006】

また、特開2000-44633号公報（特許文献9）には、n-ブタン、シス2-ブテン、トランス-2-ブテン、及びブテン-1などのC₄留分を主成分とする不活性有機溶媒中で製造する方法が記載されている。この方法でのゴム組成物が含有する1,2-ボリブタジエンは短纖維結晶であり、短纖維結晶の長軸長さの分布が纖維長さの98%以上

ゴム組成物はシス-1,4-ポリブタジエンゴム（以下、BRと略す）の成形性や引張応力、引張強さ、耐屈曲亀裂成長性などを改良されることが記載されている。しかしながら、用途によっては種々の特性が改良されたゴム組成物が求められていた。

【0007】

- 【特許文献1】特公昭49-17666号公報
- 【特許文献2】特公昭49-17667号公報
- 【特許文献3】特公昭62-171号公報
- 【特許文献4】特公昭63-36324号公報
- 【特許文献5】特公平2-37927号公報
- 【特許文献6】特公平2-38081号公報
- 【特許文献7】特公平3-63566号公報
- 【特許文献8】特公平4-48815号公報
- 【特許文献9】特開2000-44633号公報

【0008】

一般にタイヤのピード周りに配置するゴム部材は、高硬度ゴムが使用されており、カーボンブラックの配合量を多くしたゴム組成物・ノボラック型フェノール樹脂を配合したゴム組成物（特公昭57-30856号公報）、短纖維とオレフィン系樹脂を配合したゴム組成物（特開平7-315014号公報）などがある。

【0009】

高硬度ゴム組成物を得る方法として、カーボンブラックの増加や纖維・樹脂等を配合する事が一般的であるが、それぞれ繰り返し変形時の発熱が大きくなり、耐久性・耐疲労性が低下する場合があり、改善が求められている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、高硬度を維持しつつ押出加工時の寸法安定性やタイヤの耐久性を改善できるゴム組成物を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、（A）（1）水分の濃度が調節された、1,3-ブタジエンと炭化水素系有機溶剤を主成分としてなる混合物に、有機アルミニウム化合物と可溶性コバルト化合物から得られるシス-1,4-重合触媒を添加して1,3-ブタジエンをシス-1,4-重合する工程、引き続き、（2）得られた重合反応混合物中に可溶性コバルト化合物と一般式A1 R₃（但し、Rは炭素数1～6のアルキル基、フェニル基又はシクロアルキル基である）で表される有機アルミニウム化合物とニ硫化炭素とから得られる触媒を存在させて、1,3-ブタジエンを1,2-重合する工程から得られたビニル・シス-ポリブタジエン、及び、（B）上記シス-1,4-重合触媒を添加して1,3-ブタジエンをシス-1,4-重合する工程で得られたシス-ポリブタジエンを溶液混合することを特徴とするビニル・シス-ポリブタジエンゴム（a）20～80重量%と、（a）以外のジエン系ゴム（b）80～20重量%とからなるゴム成分（a）+（b）100重量部とゴム補強剤（c）40～100重量部とからなることを特徴とする高硬度ゴム組成物に関する。

【0012】

また、本発明は、前記ビニル・シス-ポリブタジエンゴム（a）の製造工程において、前記（A）（2）の1,3-ブタジエンを1,2-重合する工程の重合温度が-5～50℃であることを特徴とする高硬度ゴム組成物に関する。

【0013】

また、本発明は、前記ビニル・シス-ポリブタジエンゴム（a）の製造工程において、前

記 (ハ) に付づけにヒール・シマー小リノンエノリ印脚 1-ハマリトセガリ印ロ (ロ)
I) が 10~60 重量% であることを特徴とする高硬度ゴム組成物に関する。

【0014】

また、本発明は、前記ビニル・シスボリブタジエンゴム (a) において、(A) (1) のシス-1, 4 重合する工程で得られたシス-ボリブタジエンの 5% トルエン溶液粘度 (T c p) が 150~250 であることを特徴とする高硬度ゴム組成物に関する。

【0015】

また、本発明は、(a) 以外のジエン系ゴム (b) が、天然ゴム及び/又はポリイソブレンであることを特徴とする高硬度配合ゴム組成物に関する。

【0016】

また、本発明は、ゴム補強剤 (c) がカーボンブラックであることを特徴とする高硬度配合ゴム組成物に関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明のビニル・シスボリブタジエンゴム (a) は、(A) (1) 水分の濃度が調節された、1, 3-ブタジエンと炭化水素系有機溶剤を主成分としてなる混合物に、有機アルミニウム化合物と可溶性コバルト化合物から得られるシス-1, 4 重合触媒を添加して 1, 3-ブタジエンをシス-1, 4 重合する工程、引き続き、(2) 得られた重合反応混合物中に可溶性コバルト化合物と一般式 $A_1 R_3$ (但し、R は炭素数 1~6 のアルキル基、フェニル基又はシクロアルキル基である) で表される有機アルミニウム化合物とニ硫化炭素とから得られる触媒を存在させて、1, 3-ブタジエンを 1, 2 重合する工程から得られたビニル・シスボリブタジエン、及び、(B) 上記シス-1, 4 重合触媒を添加して 1, 3-ブタジエンをシス-1, 4 重合する工程で得られたシスボリブタジエンを混合することにより製造される。

【0018】

上記 (A) ビニル・シスボリブタジエンは、例えば以下の製造方法で好適に得られる。

【0019】

炭化水素系溶媒として、トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族系炭化水素、n-ヘキサン、ブタン、ヘプタン、ペンタン等の脂肪族炭化水素、シクロベンタン、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素、上記のオレフィン化合物やシス-2-ブテン、トランス-2-ブテン等のオレフィン系炭化水素、ミネラルスピリット、ソルベントナフサ、ケロシン等の炭化水素系溶媒、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素系溶媒等が挙げられ、1, 3-ブタジエンモノマーそのものを重合溶媒に用いて製造しても良い。中でも、トルエン、シクロヘキサン、あるいは、シス-2-ブテンとトランス-2-ブテンとの混合物などが好適に用いられる。

【0020】

次に 1, 3-ブタジエンと前記溶媒とを混合して得られた混合媒体中の水分の濃度を調節する。水分は前記媒体中の有機アルミニウムクロライド 1 モル当たり、好ましくは 0.1~1.0 モル、特に好ましくは 0.2~1.0 モルの範囲である。この範囲以外では触媒活性が低下したり、シス-1, 4 構造含有率が低下したり、分子量が異常に低下又は高くなったり、重合時のゲルの発生を抑制することができず、このため重合槽などへのゲルの付着が起り、更に連続重合時間を延ばすことができないので好ましくない。水分の濃度を調節する方法は公知の方法が適用できる。多孔質濾過材を通して添加・分散させる方法 (特開平 4-85304 号公報) も有効である。

【0021】

水分の濃度を調節して得られた溶液には有機アルミニウム化合物を添加する。有機アルミニウム化合物としては、トリアルキルアルミニウムやジアルキルアルミニウムクロライド、ジアルキルアルミニウムプロマイド、アルキルアルミニウムセスキクロライド、アル

・ バルナルミニンムセヘテノロノイド、ノルバルナルミニンムンノロノイドすくのる。

【0022】

具体的な化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウムを挙げることができる。さらに、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライドなどのジアルキルアルミニウムクロライド、セスキエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどのような有機アルミニウムハロゲン化合物、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、セスキエチルアルミニウムハイドライドのような水素化有機アルミニウム化合物も含まれる。これらの有機アルミニウム化合物は、二種類以上併用することができる。

【0023】

有機アルミニウム化合物の使用量の具体例としては、1, 3-ブタジエンの全量1モル当たり0.1ミリモル以上、特に0.5~50ミリモルが好ましい。

【0024】

次いで、有機アルミニウム化合物を添加した混合媒体に可溶性コバルト化合物を添加してシス1, 4重合する。可溶性コバルト化合物としては、炭化水素系溶媒を主成分とする不活性媒体又は液体1, 3-ブタジエンに可溶なものであるか又は、均一に分散できる、例えばコバルト(II)アセチルアセトナート、コバルト(III)アセチルアセトナートなどコバルトのβ-ジケトン錯体、コバルトアセト酢酸エチルエステル錯体のようなコバルトのβ-ケト酸エステル錯体、コバルトオクトエート、コバルトナフテネート、コバルトベンゾエートなどの炭素数6以上の有機カルボン酸コバルト塩、塩化コバルトビリジン錯体、塩化コバルトエチルアルコール錯体などのハロゲン化コバルト錯体などを挙げることができる。可溶性コバルト化合物の使用量は1, 3-ブタジエンの1モル当たり0.001ミリモル以上、特に0.005ミリモル以上であることが好ましい。また可溶性コバルト化合物に対する有機アルミニウムクロライドのモル比(A1/C0)は10以上であり、特に50以上であることが好ましい。また、可溶性コバルト化合物以外にもニッケルの有機カルボン酸塩、ニッケルの有機錯塩、有機リチウム化合物、ネオジウムの有機カルボン酸塩、ネオジウムの有機錯塩を使用することも可能である。

【0025】

シス1, 4重合する温度は0℃を超える温度~100℃、好ましくは10~100℃、更に好ましくは20~100℃までの温度範囲で1, 3-ブタジエンをシス1, 4重合する。重合時間(平均滞留時間)は10分~2時間の範囲が好ましい。シス1, 4重合後のポリマー濃度は5~26重量%となるようシス1, 4重合を行うことが好ましい。重合槽は1槽、又は2槽以上の槽を連結して行われる。重合は重合槽(重合器)内にて溶液を攪拌混合して行う。重合に用いる重合槽としては高粘度液攪拌装置付きの重合槽、例えば特公昭40-2645号に記載された装置を用いることができる。

【0026】

本発明のシス1, 4重合時に公知の分子量調節剤、例えばシクロオクタジエン、アレン、メチルアレン(1, 2-ブタジエン)などの非共役ジエン類、又はエチレン、プロピレン、ブテン-1などのα-オレフィン類を使用することができる。又重合時のゲルの生成を更に抑制するために公知のゲル化防止剤を使用することができる。

【0027】

重合生成物の特性としては、シス-1, 4構造含有率が一般に90%以上、特に95%以上であることが好ましく、ムーニー粘度(ML₁₊₄ 100℃; 以下MLと略す)は10~130、特に15~80が好ましく、5%トルエン溶液粘度(Tcp)は150~250であることが好ましく、実質的にゲル分を含有しない。

【0028】

次いで、前記の如くして得られたシス1, 4重合物に1, 3-ブタジエンを添加しても添加しなくてもよい。そして、一般式A1R₃で表せる有機アルミニウム化合物と二硫化

灰系、必女はつ前記の付に付にハルトルロ物を加して、モノノンエノエ、ム生口してビニル・シスボリブタジエンゴム（VCR）を製造する。一般式 A1R3 で表せる有機アルミニウム化合物としてはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリn-ヘキシルアルミニウム、トリフェニルアルミニウムなどを好適に挙げることができる。有機アルミニウム化合物は 1, 3-ブタジエン 1 モル当たり 0.1 ミリモル以上、特に 0.5 ~ 5.0 ミリモル以上である。二硫化炭素は特に限定されないが水分を含まないものであることが好ましい。二硫化炭素の濃度は 20 ミリモル/L 以下、特に好ましくは 0.01 ~ 1.0 ミリモル/L である。二硫化炭素の代替として公知のイソチオシアノ酸フェニルやキサントゲン酸化合物を使用してもよい。

【0029】

1, 2 重合する温度は -5 ~ 100°C が好ましく、特に -5 ~ 50°C が好ましい。1, 2 重合する際の重合系には前記のシス重合液 100 重量部当たり 1 ~ 50 重量部、好ましくは 1 ~ 20 重量部の 1, 3-ブタジエンを添加することで 1, 2 重合時の 1, 2-ボリブタジエンの収量を増大させることができる。重合時間（平均滞留時間）は 10 分 ~ 2 時間の範囲が好ましい。1, 2 重合後のポリマー濃度は 9 ~ 29 重量% となるように 1, 2 重合を行なうことが好ましい。重合槽は 1 槽、又は 2 槽以上の槽を連結して行われる。重合は重合槽（重合器）内にて重合溶液を攪拌混合して行う。1, 2 重合に用いる重合槽としては 1, 2 重合中に更に高粘度となり、ポリマーが付着しやすいので高粘度液攪拌装置付きの重合槽、例えば特公昭 40-2645 号公報に記載された装置を用いることができる。

【0030】

重合反応が所定の重合率に達した後、常法に従って公知の老化防止剤を添加することができる。老化防止剤の代表としてはフェノール系の 2, 6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール（BHT）、リン系のトリノニルフェニルフォスファイト（TNP）、硫黄系の 4, 6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール、ジラウリル-3, 3'-チオジブロピオネート（TPL）などが挙げられる。単独でも 2 種以上組み合わせて用いてもよく、老化防止剤の添加は VCR 100 重量部に対して 0.001 ~ 5 重量部である。次に重合停止剤を重合系に加えて停止する。例えば重合反応終了後、重合停止槽に供給し、この重合溶液にメタノール、エタノールなどのアルコール、水などの極性溶媒を大量に投入する方法、塩酸、硫酸などの無機酸、酢酸、安息香酸などの有機酸、塩化水素ガスを重合溶液に導入する方法などの、それ自体公知の方法である。次いで通常の方法に従い生成したビニル・シスボリブタジエン（以下、VCR と略）を分離、洗浄、乾燥する。

【0031】

このようにして得られたビニル・シスボリブタジエンの沸騰 n-ヘキサン不溶分の割合（HI）が 10 ~ 60 重量% であることが好ましく、特に 30 ~ 50 重量% が好ましい。沸騰 n-ヘキサン可溶分はミクロ構造が 90 % 以上のシス 1, 4-ボリブタジエンである。

【0032】

このようにして得られた VCR を分離取得した残部の未反応の 1, 3-ブタジエン、不活性媒体及び二硫化炭素を含有する混合物から蒸留により 1, 3-ブタジエン、不活性媒体として分離して、一方、二硫化炭素を吸着分離処理、あるいは二硫化炭素付加物の分離処理によって二硫化炭素を分離除去し、二硫化炭素を実質的に含有しない 1, 3-ブタジエンと不活性媒体とを回収する。また、前記の混合物から蒸留によって 3 成分を回収して、この蒸留から前記の吸着分離あるいは二硫化炭素付着物分離処理によって二硫化炭素を分離除去することによっても、二硫化炭素を実質的に含有しない 1, 3-ブタジエンと不活性媒体とを回収することもできる。前記のようにして回収された二硫化炭素と不活性媒体とは新たに補充した 1, 3-ブタジエンを混合して使用される。

【0033】

本発明による方法で連続運転すると、触媒成分の操作性に優れ、高い触媒効率で工業的に有利に VCR を連続的に長時間製造することができる。特に、重合槽内の内壁や攪拌翼

・ 、 て こ こ に は こ う う な う う に て あ つ て こ こ で な 、 同 い 物 に て し て こ う う に て こ う う で き て き 。

【0034】

前記(B)シス-ボリブタジエンは、例えは以下の製造方法で好適に得られる。

【0035】

上記(A)(1)の製造方法、すなわち、シス-1,4重合触媒を添加して1,3-ブタジエンをシス-1,4重合する工程と同様にして製造できる。

【0036】

得られたシス-ボリブタジエンは、シス-1,4-構造含有率が一般に90%以上、特に95%以上であることが好ましく、ムーニー粘度($ML_{1+4} 100^{\circ}\text{C}$; 以下MLと略す)は10~130、特に15~80が好ましく、5%トルエン溶液粘度(Tcp)が30~250であることが好ましく、実質的にゲル分を含有しない。

【0037】

本発明のビニル・シス-ボリブタジエンゴム(a)は、(A)ビニル・シス-ボリブタジエンと(B)シス-ボリブタジエンとを溶液混合して得られ、当該ビニル・シス-ボリブタジエンゴム(a)における(A)と(B)の割合は、(A)/(B)=10~50重量%/90~50重量%であることが好ましい。

【0038】

次に、本発明に使用される高硬度配合ゴム組成物は、前記のビニル・シス-ボリブタジエン(a)、(a)以外のジエン系ゴム(b)、ゴム補強剤(c)を配合してなる。

【0039】

前記のジエン系ゴム(b)としては、ハイシスボリブタジエンゴム、ローシスボリブタジエンゴム(BR)、天然ゴム、ポリイソブレンゴム、乳化重合若しくは溶液重合スチレンブタジエンゴム(SBR)、エチレンプロピレンジエンゴム(EPM)、ニトリルゴム(NBR)、ブチルゴム(IIR)、クロロブレンゴム(CR)などが挙げられる。

【0040】

また、これらゴムの誘導体、例えは錫化合物で変性されたボリブタジエンゴムやエポキシ変性、シラン変性、マレイン酸変性された上記ゴムなども用いることができ、これらのゴムは単独でも、二種以上組み合わせて用いても良い。

【0041】

本発明の(c)成分のゴム補強剤としては、各種のカーボンブラック以外に、ホワイトカーボン、活性化炭酸カルシウム、超微粒子珪酸マグネシウム等の無機補強剤やシンジオタクチック1,2ボリブタジエン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ハイスクレン樹脂、フェノール樹脂、リグニン、変性メラミン樹脂、クマロンインデン樹脂及び石油樹脂等の有機補強剤があり、特に好ましくは、粒子径が90nm以下、ジブチルフェート(DBP)吸油量が70ml/100g以上のカーボンブラックで、例えは、FEF、FF、GPF、SAF、ISAF、SRF、HAF等が挙げられる。

【0042】

前記各成分を、ビニル・シス-ボリブタジエン(a)20~80重量%と、(a)以外のジエン系ゴム(b)80~20重量%とからなるゴム成分(a)+(b)100重量部と、ゴム補強剤(c)40~100重量部の条件を満足すべく配合する。

【0043】

前記ビニル・シス-ボリブタジエンの量が前記下限より少ないと、ダイスウェルが大きくて加硫物の発熱性が低いゴム組成物が得られず、ビニル・シス-ボリブタジエンの量が前記上限より多いと、組成物のムーニー粘度が大きくなりすぎて成形性が悪くなる。前記ゴム補強剤の量が前記下限より少ないとダイスウェルが大きくなり、逆に前記上限より多いとムーニー粘度が大きくなりすぎて混練りが困難となり、好ましくない。

【0044】

本発明の高硬度配合ゴム組成物は、前記各成分を通常行われているバンパリー、オープントロール、ニーダー、二軸混練り機などを用いて混練りすることで得られる。混練温度は

、当該ヒール・シヘルソノンエノに由来される上、当該ヒール・シヘルソノンエノの融点より低い必要がある。この1、2ボリブタジエン結晶繊維の融点より高い温度で混練すると、ビニル・シスボリブタジエン中の微細な短繊維が溶けて球状の粒子等に変形してしまうから好ましくない。

【0045】

本発明のゴム組成物には、必要に応じて、加硫剤、加硫助剤、老化防止剤、充填剤、プロセスオイル、亜鉛華、ステアリン酸など、通常ゴム業界で用いられる配合剤を混練してもよい。

【0046】

加硫剤としては、公知の加硫剤、例えは硫黄、有機過酸化物、樹脂加硫剤、酸化マグネシウムなどの金属酸化物などが用いられる。

【0047】

加硫助剤としては、公知の加硫助剤、例えはアルデヒド類、アンモニア類、アミン類、ケアニジン類、チオウレア類、チアゾール類、チウラム類、ジチオカーバメイト類、キサンテート類などが用いられる。

【0048】

老化防止剤としては、アミン・ケトン系、イミダゾール系、アミン系、フェノール系、硫黄系及び燐系などが挙げられる。

【0049】

充填剤としては、炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、クレー、リサージュ、珪藻土等の無機充填剤、再生ゴム、粉末ゴム等の有機充填剤が挙げられる。

【0050】

プロセスオイルは、アロマティック系、ナフテン系、パラフィン系のいずれを用いてもよい。

【0051】

本発明の高硬度配合ゴム組成物は、ダイスウェルが小さく、加硫物が低発熱特性のため、従来公知の高硬度配合ゴム組成物に代えて、乗用車、バス、トラック、飛行機、ランフラットタイヤ等のタイヤ部材として他のタイヤ部材（キャップトレッド、サイドウォール、サイドウォール補強層、ペーストレッド、カーカス、ベルト、ピード等）と組み合わせて使用することができる。

【0052】

以下、実施例及び比較例を示して、本発明について具体的に説明する。実施例及び比較例において、ビニル・シスボリブタジエンゴムの素ゴムの物性、及び得られたピードやチエーファーに好適な高硬度配合用ゴム組成物の配合物の物性と加硫物の物性は以下のようにして測定した。

(1) 沸騰n-ヘキサン不溶分(H.I.)；2 gのビニル・シスボリブタジエンゴムを200 mlのn-ヘキサンにて4時間ソックスレー抽出器によって沸騰抽出した抽出残部を重量部で示した。

(2) ムーニー粘度；ビニル・シスボリブタジエンゴム、及びビニル・シスボリブタジエンゴムの配合物をJIS K 6300に準じて100°Cにて測定した値である。

(3) シス-ボリブタジエンゴムのトルエン溶液粘度；シス-ボリブタジエンの25°Cにおける5重量%トルエン溶液の粘度を測定してセンチボイズ(cP)で示した。

(4) ダイ・スウェル；加工性測定装置(モンサント社、MPT)を用いて配合物の押出加工性の目安として100°C、 100 sec^{-1} のせん断速度で押出時の配合物の断面積とダイオリフィス断面積(但し、 $L/D = 1.5 \text{ mm} / 1.5 \text{ mm}$)の比を測定して求めた。また比較例を100とし、指数を算出した。数値が小さい程押し加工性が良好なことを示す。

(5) 硬度；JIS K 6253に準じてタイプAデュロメーターを用いて室温で測定した。比較例を100として指数を算出した。数値が大きいほど硬度が高く良好な物性であることを示す。

（0053） 比較例を100とし、指数を算出した。数値が小さい程良好な物性であることを示す。

【0053】

（実施例）

（ビニル・シスボリブタジエンサンプル1の製造）

（A）ビニル・シスボリブタジエンの製造

窒素ガスで置換した内容1. 5Lの攪拌機つきステンレス製反応槽中に重合溶液1. 0L（ブタジエン；31. 5wt%、2-ブテン類；28. 8wt%、シクロヘキサン；39. 7wt%）を入れ、水1. 7mmol、ジエチルアルミニウムクロライド2. 9mmol、二硫化炭素0. 3mmol、シクロオクタジエン13. 0mmol、コバルトオクトエート0. 005mmolを加え、40℃で20分間攪拌し、1, 4시스重合を行った。この時少量のシスボリブタジエン重合液を反応槽より取り出し、乾燥した後得られたシスボリブタジエンゴムのトルエン溶液粘度を測定したところ175であった。その後、ブタジエン150ml、水1. 1mmol、トリエチルアルミニウムクロライド3. 5mmol、コバルトオクトエート0. 04mmolを加え、40℃で20分間攪拌し、1, 2シンジオ重合を行った。これに老化防止剤エタノール溶液を加えた。その後、未反応のブタジエン及び2-ブテン類を蒸発除去し、収量66gで、HI；40. 5%のビニル・シスボリブタジエンを得た。このうち58gのビニル・シスボリブタジエンをシクロヘキサンに溶解させ、ビニル・シスボリブタジエンスラリーを作製した。

【0054】

（B）シスボリブタジエンの製造

窒素ガスで置換した内容1. 5Lの攪拌機つきステンレス製反応槽中に、重合溶液1. 0L（ブタジエン；31. 5wt%、2-ブテン類；28. 8wt%、シクロヘキサン；39. 7wt%）を入れ、水1. 7mmol、ジエチルアルミニウムクロライド2. 9mmol、シクロオクタジエン20. 0mmol、コバルトオクトエート0. 005mmolを加え、60℃で20分間攪拌し、1, 4시스重合を行った。これに老化防止剤エタノール溶液を加えて重合を停止した。その後、未反応のブタジエン及び2-ブテン類を蒸発除去し、81gのムーニー粘度29. 0、トルエン溶液粘度48. 3のシスボリブタジエンを得た。この操作を2回実施し、合わせて162gのシスボリブタジエンをシクロヘキサンに溶解させ、シスボリブタジエンシクロヘキサン溶液を作製した。

【0055】

（A）+（B）混合物ビニル・シスボリブタジエンゴムの製造

窒素ガスで置換した内容5. 0Lの攪拌機つきステンレス製反応槽中に前述で述べたシスボリブタジエン162gが溶解したシスボリブタジエンシクロヘキサン溶液を入れ、そこに前述で述べたビニル・シスボリブタジエン58gを含むビニル・シスボリブタジエンシクロヘキサンスラリーを攪拌しながら添加した。スラリー添加後1時間攪拌した後、105℃で60分間真空乾燥して、（A）+（B）混合物ビニル・シスボリブタジエンゴム220gを得た。この重合体混合物は、ML；61. 1、HI；11. 9%であった。

【0056】

（ビニル・シスボリブタジエンサンプル2の製造）

窒素ガスで置換した内容5Lの攪拌機つきステンレス製反応槽中に、重合溶液3. 5L（ブタジエン；31. 5wt%、2-ブテン類；28. 8wt%、シクロヘキサン；39. 7wt%）を入れ、水5. 3mmol、ジエチルアルミニウムクロライド10. 5mmol、二硫化炭素1. 8mmol、シクロオクタジエン40. 0mmol、コバルトオクトエート0. 04mmolを加え、40℃で20分間攪拌し、1, 4시스重合を行った。その後、ブタジエン560ml、水4. 5mmol、トリエチルアルミニウムクロライド13. 4mmol、コバルトオクトエート0. 04mmolを加え、40℃で20分間攪拌し、1, 2シンジオ重合を行った。これに老化防止剤エタノール溶液を加えて重合を停止した。その後、未反応のブタジエン及び2-ブテン類を蒸発除去し、105℃で60分間

具エマルスレート、1、サンヘート、ムニール量口付0.001ml付に。レソバシルは、MIL, 8.0、H.I.; 11.8%であった。

【0057】

前記サンプル1とサンプル2の物性を表1に示した。

【0058】

【表1】

	サンプル1	サンプル2
成分(A) シスポリブタジエンのトルエン溶液粘度 H.I. (%)	175 40.5	— —
成分(B) ムニー粘度 トルエン溶液粘度	29 48.3	— —
全ポリマー シスポリブタジエンのトルエン溶液粘度 ムニー粘度 H.I. (%)	— 61.1 11.9	49.9 58.8 11.8

【0059】

(実施例1~5) (比較例1~4)

前記サンプル1及びサンプル2を用い、表2に示す配合処方のうち、加硫促進剤、硫黄を除く配合剤を1.7Lの試験用バンパリーミキサーを使用して混練し、サイドウォール用ゴム組成物である混練物を得た。この際、最高混練温度を170~180°Cに調節した。次いで、この混練物を10インチロール上で加硫促進剤、硫黄を混練し、これをシート状にロール出した後、金型に入れて加硫し、加硫物を得た。加硫は150°C、30分を行った。結果をまとめて表2に示す。

【0060】

実施例の組成物は、高硬度を維持しながら、ダイスウェルと発熱性が大幅に改善されている。

【0061】

【表2】

配合表	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1
ビニル・シスポリブタジエン 種類 量(部数)	サンプル1 50	サンプル1 70	サンプル1 30	サンプル1 50	サンプル1 50	サンプル2 50
NR(注1)	50	30	70	50	50	50
カーボン・ブラック N330	70	70	70	60	80	70
アロマティックオイル	5	5	5	10	10	5
酸化亜鉛	5	5	5	3	3	5
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2
老化防止剤(注2)	1	1	1	1	1	1
加硫促進剤(注3)	1.0	1.2	0.8	1.0	1.0	1.0
硫黄	3.0	2.8	3.2	3.0	3.0	3.0
配合物物性 ダイスウェル指数						
	84	76	96	93	73	100
加硫物物性 硬度 (指数)	106	113	103	103	108	100
低発熱性 (指数)	87	80	92	78	91	100

(注1) NR; RSS#1

(注2) 老化防止剤; アンテージAS (アミンとケトンの反応物)

(注3) 加硫促進剤; ノクセラーCZ (N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフエンアミド)

【課題】 高硬度を維持しつつ押出加工時の寸法安定性やタイヤの耐久性を改善できるゴム組成物を提供することを目的としている。

【解決手段】 1, 3-ブタジエンと炭化水素系有機溶剤を主成分としてなる混合物中の1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合し、引き続き得られた重合反応混合物中の1, 3-ブタジエンを1, 2重合する工程から得られたビニル・シス-ポリブタジエン、および上記工程で得られたシス-ポリブタジエンを溶液混合することを特徴とするビニル・シス-ポリブタジエンゴムとそれ以外のジエン系ゴムからなるゴム成分とゴム補強剤からなることを特徴とする高硬度ゴム組成物に関する。

【選択図】 なし

000000206

20010104

住所変更

山口県宇部市大字小串1978番地の96

宇部興産株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP2005/023377

International filing date: 20 December 2005 (20.12.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2005-010692
Filing date: 18 January 2005 (18.01.2005)

Date of receipt at the International Bureau: 27 April 2006 (27.04.2006)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse